

(54) PRODUCTION OF STEREOREGULAR POLYOLEFIN

(11) 5-43617 (A) (43) 23.2.1 (19) JP
 (21) Appl. No. 3-228667 (22) 14.8.1
 (71) TOSOH CORP (72) TOSHIYUKI KANEKO(3)
 (51) Int. Cl.⁵ C08F10/00, C08F4/658

PURPOSE: To produce a highly stereoregular polyolefin having a good particle shape at a high yield.

CONSTITUTION: A stereoregular polyolefin is produced by using a catalyst system which comprises a solid catalyst component, at least one compd. selected from the group consisting of organometallic compds. of metals of the groups IA, IIA, IIB, IIIB, and IVB, and an electron-donating compd. The solid catalyst component is prepd. by reacting a homogeneous soln. contg. at least one compd. selected from the group consisting of metallic Mg, a hydroxylated org. compd., and an oxygen-contg. organomagnesium compd., an oxygen-contg. organotitanium compd. and/or an oxygen-contg. organosilicon compd., and an oxygen-contg. organoaluminum compd. and/or a boron compd. with at least one aluminum halide, isolating the resulting solid product, treating the product with at least one aluminum halide, and reacting the treated product with an electron-donating compd. and a titanium halide compd.

(54) PRODUCTION OF OLEFIN POLYMER

(11) 5-43618 (A) (43) 23.2.1993 (19) JP
 (21) Appl. No. 3-339523 (22) 29.11.1991 (33) JP (31) 90p.329539 (32) 30.11.1990(1)
 (71) IDEMITSU KOSAN CO LTD (72) JUNICHI MATSUMOTO(3)
 (51) Int. Cl.⁵ C08F10/00, C08F4/642

PURPOSE: To produce an α -olefin homopolymer or a copolymer of at least two kinds of α -olefins at a high efficiency without the necessity for a large amt. of organoaluminum compd.

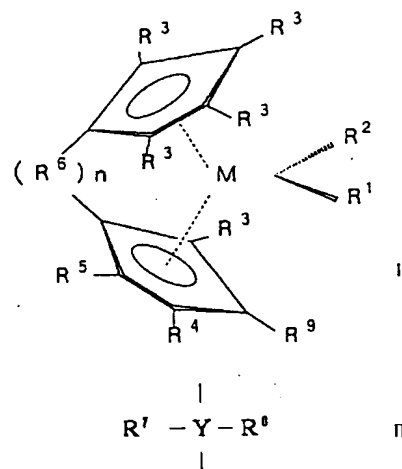
CONSTITUTION: An α -olefin is homopolymerized or copolymerized with another α -olefin in the presence of a catalyst system mainly comprising a transition metal compd. (A), a compd. (B) which reacts with the transition metal compd. to form an ionic complex, and an organoaluminum compd. (C), or a catalyst system mainly comprising a transition metal compd. (A1) of the formula: $M^1 R^1_a R^2_b R^3_c R^4_d$ (wherein is a transition metal; R^1 , R^2 , R^3 , and R^4 are each a ligand with σ bonds, a ligand with chelate bonds, or a Lewis base provided that they may be the same or different; and a, b, c, and d are each 0-4), compd. B, and compd. C, or a catalyst system mainly comprising compd. A1 and compd. B.

(54) PRODUCTION OF BRANCHED POLYETHYLENE AND CATALYST COMPONENT

(11) 5-43619 (A) (43) 23.2.1993 (19) JP
 (21) Appl. No. 3-206022 (22) 16.8.1991
 (71) SHOWA DENKO K.K. (72) SHIGENOBU MIYAKE
 (51) Int. Cl.⁵ C08F10/02, C08F4/642

PURPOSE: To effectively produce polyethylene having 1-20C side chains by homopolymerizing ethylene using a catalyst system comprising an organometallic catalyst component having a specific ligand and an aluminoxane component.

CONSTITUTION: Ethylene is homopolymerized using a catalyst system comprising an organometallic component consisting of a compd. of formula I (wherein M is a group IV transition metal such as Ti, Zr, or Hf; R^1 , R^2 , and R^9 are each H, 1-10C hydrocarbon group, alkylsilyl, or halogen; R^3 is H; R^4 and R^5 are each a 1-10C hydrocarbon group or 1-6C alkylsilyl provided that they may combine with each other through their carbon atoms or silicon atoms to form a ring; R^6 is a group of formula II; R^7 and R^8 are each H, a 1-10C hydrocarbon group, or 1-6C alkylsilyl; Y is C, Si, or Ge; and n is 1-3) and an aluminoxane component. Thus, a branched polyethylene having a low m. p. and a good moldability is effectively produced by homopolymerizing ethylene without using an expensive α -olefin as a comonomer.



(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平5-43619

(43)公開日 平成5年(1993)2月23日

(51)Int.Cl.⁵

C 0 8 F 10/02

4/642

識別記号

M F G

庁内整理番号

9053-4 J

F I

技術表示箇所

審査請求 未請求 請求項の数 2 (全 5 頁)

(21)出願番号

特願平3-206022

(22)出願日

平成3年(1991)8月16日

(71)出願人 000002004

昭和電工株式会社

東京都港区芝大門1丁目13番9号

(72)発明者 三宅 重信

大分県大分市大字中の洲2番地 昭和電工

株式会社大分研究所内

(74)代理人 弁理士 寺田 寛

(54)【発明の名称】 分岐を持つポリエチレンの製造方法及び触媒成分

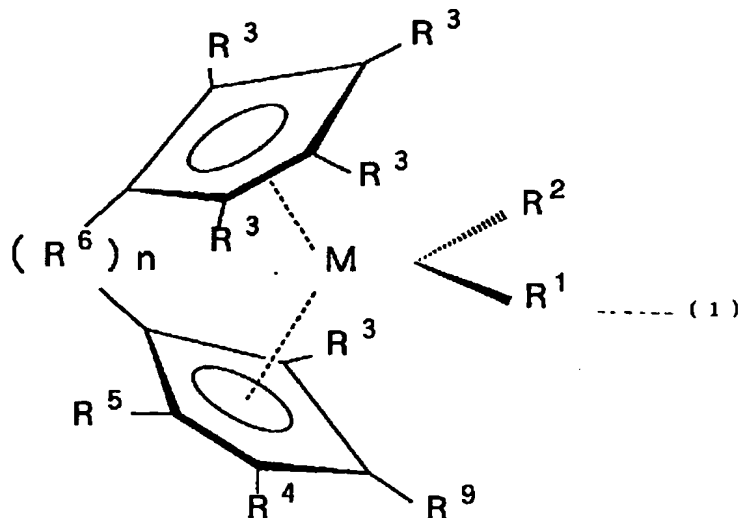
(57)【要約】

【目的】 α -オレフィン等のモノマーとエチレンの共重合をすることなく炭素数 C_1 から C_{20} の分岐を持つポリエチレンを製造する方法および触媒を提供する。

【構成】 式(1)に示す様な非対称な配位子を持つ有

機金属錯体とアルミノキサンを触媒とするポリエチレン分子鎖中に、炭素数 C_1 から C_{20} の分岐を持つポリエチレンの製造方法および触媒成分。

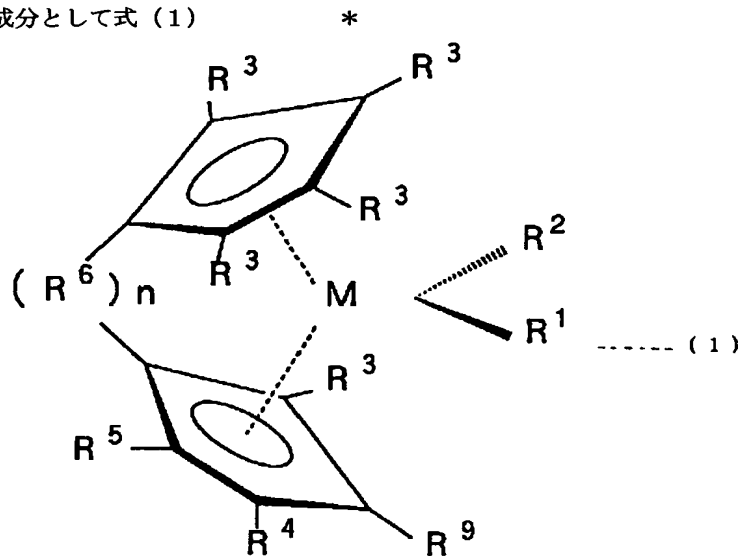
【化1】



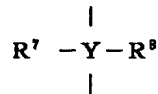
【特許請求の範囲】

【請求項1】 重合触媒成分として式(1)

*【化1】



〔式(1)中Mは、Ti、Zr、Hf等のIV属遷移金属を意味し、R¹およびR²及びR⁹は互いに同じでも異なってもよく、水素原子、炭素原子数1から10の炭化水素基、または、アルキルシリル基、ハロゲン原子を意味し、R³は水素原子であり、R⁴及びR⁵は互いにおなじでも異なってもよく、炭素原子数1から10の炭化水素基であるか又は、炭素原子数1から6のアルキルシリル基である。また、R⁴とR⁵の結合している炭素原子やケイ素原子と一緒に環を形成していてもよい。R⁶は、



であり、R⁷とR⁸は、互いにおなじでも異なってもよく、水素原子または、炭素原子数1から10の炭化水素基であるかまたは、炭素原子数1から6のアルキルシリル基である。Yは、炭素原子または、ケイ素原子または、ゲルマニウム原子である。式(1)中、nは1から3の整数。〕で表わされる有機金属化合物を使用することを特徴とする有機金属触媒成分。

【請求項2】 請求項1に記載の有機金属触媒成分とアルミノキサン成分を用いることを特徴とする、分岐のあるポリエチレンの製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、ポリエチレンの製造方法及びその触媒に係り、とくにインフレーションフィルム※

(シクロペンタジエニル)₂MeRHa1 — (2)

〔ここで、Rはシクロペンタジエニル、C₁からC₆のアルキル、ハロゲンであり、Meは、遷移金属であり、★

※ム等の用途に適切な分岐のあるポリエチレンの製造に関するものである。

【0002】

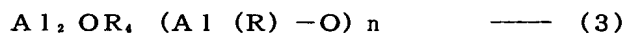
【従来の技術】従来、分岐を有するポリエチレンは、エチレンと炭素数3から20のα-オレフィンとの共重合体(以下エチレン系共重合体という)として知られ、古くから公知の高圧法低密度ポリエチレンと比較して、フィルムなどに成形した場合に引っ張り強度や耐衝撃強度などの機械的強度に優れ特にインフレーションフィルムの材料として好適である。

【0003】ところで、上記のようなポリエチレンを製造するにあたって、一般にチタニウムまたはバナジウム化合物と有機アルミニウム化合物からなるオレフィン重合触媒を用いた、1-ブテン、1-ヘキセンに代表されるような炭素数3から20のα-オレフィンをモノマーとした共重合法が用いられてきた。しかしながら、このような共重合法においては、1-ブテン、1-ヘキセン等の高価なモノマーを用いなければならず、製造プロセスが複雑になる上、分岐がポリマー中の異なる分子量のものにたいして不均一に入るといった問題点があった。

【0004】近年、新しいチーグラ型オレフィン重合触媒としてジルコニウム化合物及びアルミノキサンからなる触媒が提案されている。

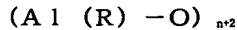
特開昭58-19309号公報には、式(2)

★Ha1は、ハロゲンである〕で表わされる遷移金属含有化合物と、式(3)



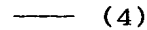
〔ここで、Rはメチルまたはエチル基であり、nは4から20の数である〕で表わされる線状アルミノキサンまたは50

☆たは、式(4)



〔ここでR及びnの定義は上記と同じである〕で表わされる環状アルミノキサンとからなる触媒の存在下、エチレンおよびC₃からC₁₀のα-オレフィンの1種または2種以上を-50℃から200℃の温度で重合させる方法が記載されている。同公報には、得られるポリエチレンの密度を調製するには、10重量%までの少量の幾分長鎖のα-オレフィンまたは、混合物の存在下でエチレンの重合を行なうべきことが記載されている。

【0005】また、特開昭60-35008号公報には、少なくとも2種のメタロセンとアルミノキサンを含む触媒系を用いることにより巾広い分子量分布を有するポリエチレンまたは、エチレンとC₃~C₁₀のα-オレフィンとの共重合体が製造されることが記載されている。同公報には上記共重合体の分子量分布(Mw/Mn)が2から50を有することが記載されている。さらにJ. Am. Chem. Soc., 109, 6544(1987)には、エチレンビス(インデニル)ジルコニウムジクロリドまたは、その水素化物とアルミノキサンとからなる触媒系の存在下にプロピレンを重合するとアイソタクティックポリプロピレンが生成し、その分子量分布(Mw/Mn)は2.1から2.4と狭いことが記載されている。また、特開昭63-142005号公報には、テトラメチルエチレンビス*



* (シクロペンタジエニル)チタニウムクロリドとアルミノキサンとからなる触媒系により、Mw/Mnが5.0から14.9のステレオブロックポリプロピレンが得られることが記載されている。

【0006】

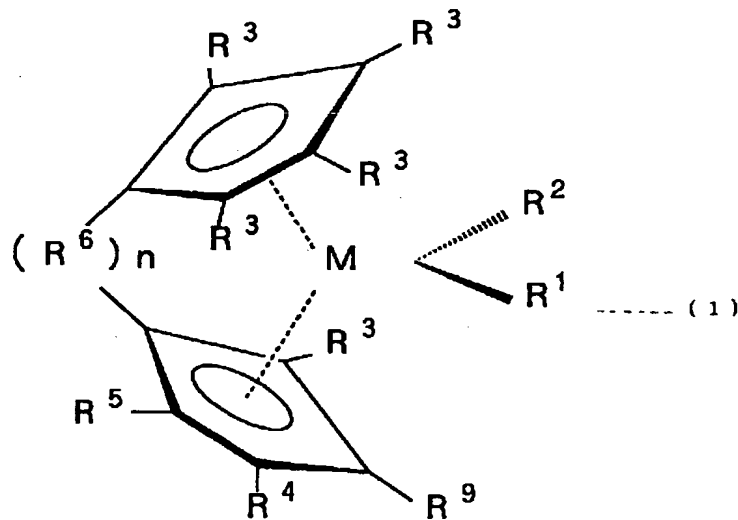
【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、上記従来技術の問題点を改良し、従来になく新しい方法で分岐を有するポリエチレンを提供することにある。

【0007】

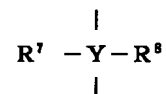
【課題を解決するための手段】上記目的を達成するために、鋭意検討した結果、特定の配位子を有する有機金属触媒成分とアルミノキサン成分とからなる触媒によって前記目的が達成されることを見だし本発明に到達した。すなわち本発明は特定の配位子を有するIV属遷移金属化合物とアルミノキサンとからなる触媒を用いてエチレンを重合することによって、α-オレフィンと共重合することなくポリエチレンの分子鎖中に、C₁からC₂₀の分岐を導入出来ることを見出した。

【0008】上記ポリエチレンを製造するにあたり、用いた有機金属触媒成分は、式(1)

【化2】



〔式(1)中Mは、Ti、Zr、Hf等のIV属遷移金属を意味し、R¹およびR²及びR⁹は互いに同じでも異なってもよく、水素原子、炭素原子数1から10の炭化水素基、または、アルキルシリル基、ハロゲン原子を意味し、R³は水素原子であり、R⁴及びR⁵は互いにおなじでも異なってもよく、炭素原子数1から10の炭化水素基であるか又は、炭素原子数1から6のアルキルシリル基である。また、R⁴とR⁵の結合している炭素原子やケイ素原子と一緒に環を形成していてもよい。R⁶は、



であり、R⁷とR⁸は、互いにおなじでも異なってもよく、水素原子または、炭素原子数1から10の炭化水素基であるかまたは、炭素原子数1から6のアルキルシリル基である。Yは、炭素原子または、ケイ素原子または、ゲルマニウム原子である。式(1)中、nは1から3の整数。〕で表わされる化合物である。

【0009】具体的には、エチレン(シクロペンタジエニル)(インデニル)ジルコニウムジクロリド、イソプロピリデン(シクロペンタジエニル)(インデニル)ジ

ルコニウムジクロリド、イソプロピリデン (シクロペンタジエニル) (3-メチルインデニル) ジルコニウムジクロリド、イソプロピリデン (シクロペンタジエニル) (3-トリメチルシリルインデニル) ジルコニウムジメチル、ジメチルシリレニル (シクロペンタジエニル) (3-メチルインデニル) ジルコニウムジクロリド、イソプロピリデン (シクロペンタジエニル) (インデニル) ジルコニウムジメチル、イソプロピリデン (3-メチルシクロペンタジエニル) (シクロペンタジエニル) ジルコニウムジクロリド、メチレン (1-メチル-2-10 プチルシクロペンタジエニル) (シクロペンタジエニル) ジルコニウムジメチル、イソプロピリデン (シクロ*

- (O-A1) n -

Me

(ここでn=5~20の整数) に示すようなメチルアルミノキサンが挙げられ、リニヤーあるいは、サイクリックメチルアルミノキサンであるかまたは、トリメチルアルミニウムと他の有機アルミニウムを混合したものを水で加水分解して得られるアルミノキサンが好ましい。本発明は、有機金属触媒成分、助触媒の使用比についても特に限定されるものではないが、好ましくは、A1/メタル=5から10000更に好ましくは、5から3000で用いられる。重合温度はとくに限定はないが、好ましくは、室温以下がよい。分子量の調節剤としては、水素が効果的であるが、連鎖移動を引き起こす物質であれば用いることが出来、これによって限定されるものではない。また、重合温度によっても分子量は制御可能である。生成するポリエチレン中には、メチル、エチル、プロピル、ブチル、ペンチル、ヘキシル、C₇ からC₂₀の分岐が導入されるが、分岐の種類は限定されない。このましくは、メチル、エチル、プロピル、ブチル、ペンチル、ヘキシルである。これらの分岐は¹³C-NMR (日本電子製EX-400) により確認できる。また、分岐の数や分岐度分布によっても限定されるものではないが、好ましくは、主鎖メチレン1000炭素あたり0から200個である。

【0011】

【実施例】

実施例 1

(イソプロピリデン (シクロペンタジエニル) (インデニル) ジルコニウムジクロリドの合成)
2-シクロペンタジエニル-2-インデニルプロパン 5g (22.5mmol) をTHF100mlに溶解させ、2当量のnBuLiヘキサン溶液を室温で滴下してジアニオン溶液を得た。減圧してTHFを留去し、これにジクロロメタンを100ml加え黄色のジクロロメタン溶液とした。別途四塩化ジルコニウム5.2g (22.5mmol) をジクロロメタン100mlに懸濁した。これに先に調製しておいたジアニオン溶液を加え、

* ペンタジエニル) (インデニル) チタニウムジクロリド、イソプロピリデン (シクロペンタジエニル) (インデニル) チタニウムジメチル、イソプロピリデン (3-メチルシクロペンタジエニル) (シクロペンタジエニル) ハフニウムジクロリド、エチレン (シクロペンタジエニル) (インデニル) ハフニウムジクロリド等を例として示す事が出来る。

【0010】エチレンの重合方法は前記の有機金属触媒成分と助触媒としてのアルミノキサン成分を用いる以外はとくに限定はないが、溶液重合、バルク重合、気相重合等であり、好ましくは溶液重合である。また、助触媒として式 (5)

(5)

一夜かけて室温で反応した。塩化リチウムが生成し赤色の懸濁状態となった。生成する塩化リチウムを除き赤色透明のジクロロメタン部分を集め、ジクロロメタンを留去した。残査を脱水トルエンで抽出し、結晶化した。錯体の生成は、NMR、Massスペクトルにより確認した。合成は、すべてアルゴン雰囲気下で行い、使用する溶媒は、脱気脱水したものを用了。

【0012】(エチレンの重合) 脱水トルエン300mlを1.5lオートクレープに充填して、これに東ソー・アクゾ製メチルアルミノキサントルエン溶液 (分子量1026) をA1原子で38mmol加え、更に前項で合成したiPr(Cp)(Ind)ZrCl₂を1.9x10⁻²mmolのトルエン溶液3mlを添加し常温で10分攪拌した。オートクレープの温度を2℃に冷却したのちエチレン圧2kg/cm²をかけ、この温度で1時間重合をおこなった。重合後大量のメタノール-塩酸中に内容物を投入して、生成したポリエチレンを分離する操作を2回繰り返し、ポリマーを減圧下60℃で溶媒を除いた。収量は15gであった。

(分岐数の決定) 分岐数は、¹³C-NMRにより、分岐に基づく炭素1個分の各シグナルの面積強度と主鎖メチレンの面積強度の比により1000炭素あたりの分岐の数として算出した。結果を表1に示した。

【0013】実施例 2

重合時のエチレン圧を常圧とする以外は、実施例1と同様におこなった。結果を表1に示した。

【0014】実施例 3

(イソプロピリデン (シクロペンタジエニル) (3-メチル-インデニル) ジルコニウムジクロリドの合成)
2-シクロペンタジエニル-2-(3-メチル-インデニル) プロパン 5g (22.5mmol) をTHF100mlに溶解させ、2当量のnBuLiヘキサン溶液を室温で滴下してジアニオン溶液を得た。減圧してTHFを留去し、これにジクロロメタンを100ml加え黄色のジクロロメタン溶液とした。別途四塩化ジルコニウ

7

ム5.2g (22.5mmol) をジクロロメタン100mlに懸濁した。これに先に調製しておいたジアニオン溶液を加え、一夜かけて室温で反応した。塩化リチウムが生成し赤色の懸濁状態となった。生成する塩化リチウムを除き赤色透明のジクロロメタン部分を集め、ジクロロメタンを留去した。残査を脱水トルエンで抽出し、結晶化した。錯体の生成は、NMR、Massスペクトルにより確認した。

(エチレン重合) 有機ジルコニウム錯体としてイソプロピリデン (シクロペンタジエニル) (3-メチルーイン*10

8

*デニル) ジルコニウムジクロリドを用いた以外は実施例1と同様に行なった。収量は21gであった。

(分岐数) 実施例1と同様に求め、結果を表1に示した。

【0015】比較例 1

重合に用いる有機遷移金属化合物をジルコノセンジクロリドとし、重合温度を10℃とする以外は、実施例1と同様に重合を行なった。収量は19.2gであった。

【0016】

【表1】

表1 得られたポリエチレンの分析結果

例	有機金属化合物	分岐数 (個/1000炭素)	融点 (℃)
実施例1	iPr(Cp)(Ind)ZrCl ₂	4	127
実施例2	iPr(Cp)(Ind)ZrCl ₂	20	100
実施例3	iPr(Cp)(3-Me-Ind)ZrCl ₂	4	128
比較例1	Cp ₂ ZrCl ₂	≒0	131

【0017】

【発明の効果】本発明により、高価な α -オレフィンをモノマーとして用いることなくエチレンの単独重合に※

※よって、低融点で成形性の良い分岐を持つポリエチレンが、効率よく製造出来る。